

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-302412

(43)Date of publication of application : 28.10.1994

(51)Int.Cl.

H01F 1/06

B22F 1/00

B22F 9/04

(21)Application number : 05-107641

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 09.04.1993

(72)Inventor : ISHII YOSHINARI  
TAKESHITA TAKUO  
NAKAYAMA RYOJI

## (54) MANUFACTURE OF RARE EARTH MAGNET MATERIAL POWDER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To acquire rare earth magnet material powder of good magnetic characteristic by acquiring recrystallization aggregate structure of R2T14B type intermetallic compound phase by performing hydrogen occlusion treatment and dehydrogenating treatment at specified treatment conditions for R-T-B alloy raw material and by cooling and grinding it thereafter.

CONSTITUTION: Hydrogen occlusion treatment is performed for R-T-B alloy raw material to accelerate phase transformation by raising a temperature from a room temperature up to a specified temperature within a range of 500 to 1000° C in hydrogen atmosphere or in mixture gas atmosphere of hydrogen and inert gas and keeping it thereafter. Then, rare earth magnet material powder with recrystallization aggregate structure of R2T14B-type intermetallic compound phase is manufacture by performing dehydrogenating treatment for accelerating phase transformation by holding the raw material in vacuum atmosphere of 1 Torr or less at a specified temperature within a range of 500 to 1000° C and by cooling and grinding it thereafter. In this manufacturing method, a hydrogen pressure in hydrogen atmosphere in the hydrogen occlusion varies a hydrogen partial pressure in mixture gas atmosphere of hydrogen and inert gas up and down.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3097387

[Date of registration] 11.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-302412

(43)公開日 平成6年(1994)10月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 F 1/06				
B 2 2 F 1/00	B			
9/04	E			
			H 0 1 F 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全 23 頁)				

(21)出願番号 特願平5-107641

(22)出願日 平成5年(1993)4月9日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 石井 義成

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリ

アル株式会社中央研究所内

(72)発明者 武下 拓夫

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリ

アル株式会社中央研究所内

(72)発明者 中山 亮治

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリ

アル株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 希土類磁石材料粉末の製造方法

(57)【要約】

【目的】 R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型金属間化合物相を主相とする希土類磁石材料粉末の製造法を提供する。

【構成】 R-T-B系原料合金を均質化处理または均質化处理せずに水素吸蔵処理し、引き続いて、1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することによりR-T-B系原料合金から強制的に水素を放出させて相変態を促したのち、冷却し、ついで粉砕する、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、前記水素吸蔵処理は、水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を1140 Torr~100 Torrの範囲内の中で上下に変動させることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Yを含む希土類元素（以下、Rで示す）とFeあるいはFeの一部をCoで置換した成分（以下、Tで示す）とBを主成分とし、さらに、必要に応じてSi、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Al、Ti、Vのうち1種または2種以上（以下、Mで示す）：0.001～5.0原子%を含有する合金原料（以下、この合金原料をR-T-B系合金原料という）に、

水素雰囲気中で室温から500～1000℃の範囲内の所定の温度に昇温後保持することにより前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、

引き続いて、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することによりR-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、ついで粉砕する、微細なR、T、B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、

前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力を上下に変動させることを特徴とする希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項2】 R-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度：600～1200℃に保持して均質化処理し、この均質化処理したR-T-B系合金原料に、水素雰囲気中で室温から500～1000℃の範囲内の所定の温度に昇温後保持することにより前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、

引き続いて、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することによりR-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、ついで粉砕する、微細なR、T、B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、

前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力を上下に変動させることを特徴とする希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項3】 前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力を1140 Torr～100 Torrの間で上下に変動させることを特徴とする請求項1または2記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項4】 前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力を760 Torr～300 Torrの間で上下に変動させることを特徴とする請求項1または2記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項5】 前記水素吸蔵処理中の合金の温度を1150℃以下、好ましくは950℃以下に抑えることを特

徴とする請求項1または2記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項6】 R-T-B系合金原料に、水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で室温から500℃までの間の所定の温度に昇温後保持し、さらに水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で500～1000℃の範囲内の所定の温度に昇温後保持することにより前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、

引き続いて、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することによりR-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、ついで粉砕する、微細なR、T、B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、

前記水素吸蔵処理における水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させることを特徴とする希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項7】 R-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度：600～1200℃に保持して均質化処理し、この均質化処理したR-T-B系合金原料に、水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で室温から500℃までの間の所定の温度に昇温後保持し、さらに水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で500～1000℃の範囲内の所定の温度に昇温後保持することにより前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、

引き続いて、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することによりR-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、ついで粉砕する、微細なR、T、B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、

前記水素吸蔵処理における水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させることを特徴とする希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項8】 前記水素吸蔵処理における水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を1140 Torr～100 Torrの間で上下に変動させることを特徴とする請求項6または7記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項9】 前記水素吸蔵処理における水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760 Torr～300 Torrの間で上下に変動させることを特徴とする請求項6または7記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項10】 前記水素吸蔵処理中の合金の温度を1150℃以下、好ましくは950℃以下に抑えることを特

徴とする請求項6または7記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、Yを含む希土類元素（以下、Rで示す）とFeあるいはFeの一部をCoで置換した成分（以下、Tで示す）とBを主成分とし、さらに、必要に応じてSi、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Al、Ti、Vのうち1種または2種以上（以下、Mで示す）：0.001～5.0原子%を含有するR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型金属間化合物相を主相とする磁気特性に優れた希土類磁石材料粉末を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】RとTとBを主成分とし、さらに、必要に応じてM：0.001～5.0原子%を含有するR-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度：600～1200℃に保持して均質化处理し、または均質化处理せずに、R-T-B系合金原料をH<sub>2</sub>ガスまたはH<sub>2</sub>ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で、室温から温度：500～1000℃に昇温保持して水素吸蔵処理し、引き続いて、真空雰囲気中、温度：500～1000℃に保持して脱水素処理し、ついで冷却し、粉碎して希土類磁石粉末を製造する方法は、特開平2-4901号公報などに記載されており知られている。この場合、R-T-B系合金原料をH<sub>2</sub>ガスまたはH<sub>2</sub>ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で温度：500～1000℃に昇温保持する前に、必要に応じてH<sub>2</sub>ガスまたはH<sub>2</sub>ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で室温から500℃までの間の所定の温度に昇温保持しても良いことも知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一般に、R-T-B系合金原料にH<sub>2</sub>ガスを吸蔵させると、反応熱によりR-T-B系合金原料の温度が急激に上昇し、水素吸蔵処理時の温度の急激な上昇は希土類磁石粉末の磁気特性に悪影響を与え、そのために、得られた希土類磁石粉末の磁気特性は満足できるものではなくかつ磁気特性にバラツキが生じていた。そこで、従来の水素吸蔵処理は長時間かけて行っていたが、長時間かけて水素吸蔵処理を行ってもなお十分に満足できる磁気特性は得られず、生産性を低下させてコストを上昇させる原因となっていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、従来よりも磁気特性に優れた希土類磁石粉末を効率よく製造すべく研究を行った結果、前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させる変態を促す水素吸蔵処理において、水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させると、磁気特性に優れた希土類磁石材料粉末を効率よく製造す

ることができるという知見を得たのである。

【0005】この発明は、かかる知見に基づいて成されたものであって、(1) RとTとBを主成分とし、さらに、M：0.001～5.0原子%を含有するR-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度：600～1200℃に保持して均質化处理した後または均質化处理せずに、R-T-B系合金原料を室温から500～1000℃の範囲内の所定の温度までを水素雰囲気中あるいは水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中に昇温後保持して前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、引き続いて、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することにより、R-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、粉碎する、微細なR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、前記水素吸蔵処理において、水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させる希土類磁石材料粉末の製造方法、(2) RとTとBを主成分とし、さらに、M：0.001～5.0原子%を含有するR-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度：600～1200℃に保持して均質化处理した後または均質化处理せずにR-T-B系合金原料を室温から500℃までを水素雰囲気中、水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の内のいずれかの雰囲気中に保持し、さらに500～1000℃の範囲内の所定の温度までを水素雰囲気中あるいは水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中に昇温後保持して前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、引き続いて、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することにより、R-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、粉碎する、微細なR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、前記水素吸蔵処理において、水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させる希土類磁石材料粉末の製造方法、に特徴を有するものである。

【0006】前記水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させるには、通常は周期的に上下に変動させるが、変動の形態はとくに限定されるものではなく、例えば、最終的に一定の水素圧力または水素分圧に収束するように非周期的に上下に変動させてもよく、また周期的変動と非周期的変動を混合して上下に変動させてもよい。合金に水素を吸蔵させる際、水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を適当な圧力で封入する。合金に水素を吸蔵させ、ある圧力

まで低下したところで水素を供給し、適当な圧力で再度封入する。この操作を繰り返すことにより合金は水素吸蔵により発熱するが、次第に水素雰囲気中の水素の圧力が低くなるとともに水素吸蔵速度が遅くなり合金の発熱量が抑えられる。結果として合金の発熱量が周期的に変化し、合金の発熱量が抑えられるので温度の上昇を制限することができることを見出した。合金に水素を吸蔵させる際の水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧は、水素圧力：1140 Torr を越えると合金の発熱による温度上昇が1150℃より高くなることがあり、合金の一部が溶けることや磁気特性も低下することから上限としては1140 Torr 以下、好ましくは760 Torr 以下とするのが良い。また、水素圧力：が100 Torr 未満になると、合金の水素吸蔵速度が遅くなりかつ十分水素を\*

\*吸蔵しなくなるので下限としては100 Torr 以上、好ましくは100 Torr 以上とするのが良い。また、水素吸蔵時の合金の上昇温度の面から考えると、安定して高磁気特性を得るためには合金の水素吸蔵時の温度を1150℃以下、好ましくは950℃以下に抑えることが良い。さらに、合金中のRの量により水素吸蔵量や発熱量が変わるので、合金の組成によっても水素吸蔵条件は異なる。

【0007】

10 【実施例】Arガス雰囲気中、高周波溶解炉を用いて、表1に示される成分組成の合金を溶解し、鑄造して鑄塊A～Lを製造した。合金中に熱電対をセットし、合金が水素吸蔵する際の発熱による温度を測定した。

【0008】

【表1】

種 別	成分組成 (原子%)
鑄塊	A Nd:12.6%, Co:17.4%, B:6.5%, Ga:0.3%, Zr:0.1%, Fe:bal
	B Nd:12.6%, Co:11.5%, B:6.0%, Si:0.5%, Fe:bal
	C Nd:11.9%, Co:11.8%, B:5.9%, Nb:0.1%, Fe:bal
	D Nd:11.9%, Co:11.8%, B:5.9%, Ga:0.1%, Fe:bal
	E Nd:12.5%, Pr:0.5%, Co:17.4%, B:6.5%, Zr:0.1%, Fe:bal
	F Nd:12.5%, Pr:0.5%, Co:11.8%, B:6.0%, Ti:1.0%, Fe:bal
	G Nd:12.5%, Pr:0.5%, Co:11.8%, B:7.0%, Al:0.5%, Fe:bal
	H Nd:12.5%, Pr:0.5%, Co:17.4%, B:7.0%, Hf:0.1%, Ga:0.3%, Fe:bal
	I Nd:14.0%, Pr:0.3%, Co:11.8%, B:6.0%, Mo:0.1%, Fe:bal
	J Nd:14.0%, Pr:0.3%, Co:11.8%, B:6.0%, V:0.1%, Fe:bal
	K Nd:14.0%, Pr:0.3%, Co:11.8%, B:7.0%, W:0.5%, Fe:bal
	L Nd:14.0%, Pr:0.3%, Co:11.8%, B:7.0%, Zr:0.1%, Ga:0.3%, Fe:bal

#### 【0009】実施例1

表1の鑄塊AをAr雰囲気中、温度：1150℃に20時間保持の条件で均質化処理し、均質化処理した鑄塊Aを水素雰囲気中で室温から750℃まで昇温して750℃に1時間保持すると同時に前記水素雰囲気中の水素圧力を1140 Torr～100 Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行い、さらに850℃まで昇温した後、850℃に1時間保持し、引き続いて温

度を850℃に保持しながら $1 \times 10^{-1}$  Torr 以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Arガス中で冷却し、400 μm以下に粉碎することにより本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0010】実施例2

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr～100 Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う50 以外は、実施例1と全く同じ条件で本発明法を実施し、

希土類磁石材料粉末を製造した。

【0011】実施例3

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr~300 Torrの範囲内で6回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例1と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0012】比較例1

水素雰囲気中の水素圧力を1520 Torr~100 Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例1と全く同じ条件で比較法を実施し、10 希土類磁石材料粉末を製造した。

【0013】比較例2

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr~50 Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例1と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0014】従来例1

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torrの一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例1と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0015】前記実施例1~3、比較例1~2および従来例1を一層理解しやすくするために水素圧力パターンおよびヒートパターンのグラフを図1に示した。ヒートパターンは、実施例1~3、比較例1~2および従来例1で同じであるが、水素圧力パターンが相違していることが分かる。

【0016】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量%のエポキシ樹脂を加えて混練し、20 KOeの磁場中で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオーブンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の磁気特性を表2に示した。

【0017】

【表2】

種 別	水 素 圧 力 変 動 条 件			合金の発熱に よる最高温度 (℃)	ボンド磁石の磁気特性		
	水素圧力変動幅 (Torr)		変 動 回 数 (回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGOe)
	上 限	下 限					
実施例1	1140	100	3	845	9.2	14.0	19.8
実施例2	760	100	4	793	9.1	14.0	19.5
実施例3	760	300	6	795	9.5	13.8	21.4
比較例1	*1520	100	2	1137	7.3	10.8	10.2
比較例2	760	*50	3	791	8.1	12.0	13.7
従来例1	760 Torr一定に保持			1125	8.3	11.7	14.0

(\*印は、この発明の条件から外れていることを示す。)

#### 【0018】実施例4

表1の铸塊BをAr雰囲気中、温度：1150℃に20時間保持の条件で均質化处理し、均質化处理した铸塊Aを水素雰囲気中で室温から750℃まで昇温して750℃に1時間保持すると同時に前記水素雰囲気中の水素圧力を1140Torr～100Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行い、さらに850℃まで昇温したのち850℃に1時間保持したのち、引き続いて温度を850℃に保持しながら $1 \times 10^{-1}$ Torr以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Arガス中で冷却し、400μm以下に粉碎することにより本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0019】実施例5

水素雰囲気中の水素圧力を760Torr～100Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件で本発明法を実施し、

希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0020】実施例6

水素雰囲気中の水素圧力を760Torr～300Torrの範囲内で6回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0021】比較例3

水素雰囲気中の水素圧力を1520Torr～100Torrの範囲内で2回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件で比較例1を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0022】比較例4

水素雰囲気中の水素圧力を760Torr～50Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

## 【0023】従来例2

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torrの一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0024】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量\*

\*%のエポキシ樹脂を加えて混練し、20 KOeの磁場で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオープンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の磁気特性を表3に示した。

【0025】

【表3】

種 別	水 素 圧 力 変 動 条 件			合金の発熱に よる最高温度 (℃)	ボ ン ド 磁 石 の 磁 気 特 性		
	水素圧力変動幅(Torr)		変 動 回 数 (回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGOe)
	上 限	下 限					
実施例4	1140	100	3	800	6.1	13.5	8.7
実施例5	760	100	4	801	6.1	13.3	8.5
実施例6	760	300	6	796	6.3	13.3	9.0
比較例3	*1520	100	2	1155	5.3	4.0	3.5
比較例4	760	*50	4	793	5.6	11.3	4.7
従来例2	760Torr一定に保持		-	1088	5.5	10.8	4.0

(\*印は、この発明の条件から外れていることを示す。)

## 【0026】実施例7

表1の铸塊Cを均質化処理せずに水素雰囲気中で室温から450℃まで昇温して450℃に1時間保持し、さらに850℃まで昇温したのち、850℃に1時間保持すると同時に前記水素雰囲気中の水素圧力を1140 Torr~100 Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行い、引き続いて温度を850℃に保持しながら $1 \times 10^{-1}$  Torr以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Arガス中で冷却し、400 μm以下に粉碎することにより本発明法を実施し、希土類磁石

材料粉末を製造した。

## 【0027】実施例8

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr~100 Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

## 【0029】実施例9

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr~300 Torrの範囲内で6回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で本発明法を実施し、



希土類磁石材料粉末を製造した。

【0030】比較例5

水素雰囲気中の水素圧力を1520 Torr～100 Torrの範囲内で2回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0031】比較例6

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr～50 Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0032】従来例3

\*

\* 水素雰囲気中の水素圧力を760 Torrの一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0033】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量%のエポキシ樹脂を加えて混練し、20 KOeの磁場中で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオープンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の磁気特性を表4に示した。

【0034】

【表4】

種 別	水 素 圧 力 変 動 条 件			合金の発熱による最高温度 (℃)	ボ ン ド 磁 石 の 磁 気 特 性		
	水素圧力変動幅 (Torr)		変 動 回 数 (回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGOe)
	上 限	下 限					
実施例7	1140	100	3	798	8.7	4.5	12.0
実施例8	760	100	4	790	8.8	5.0	12.6
実施例9	760	300	6	794	8.9	4.7	12.1
比較例5	*1520	100	2	1150	8.0	4.3	7.6
比較例6	760	*50	4	789	7.8	4.5	9.0
従来例3	760Torrに保持		-	1073	7.6	4.0	7.0

(\*印は、この発明の条件から外れていることを示す。)

【0035】実施例10～18

表1の铸塊D～LをAr雰囲気中、温度：1150℃に20時間保持の条件で均質化処理し、均質化処理した铸塊D～Lを水素雰囲気中で室温から450℃まで昇温し

て450℃に1時間保持し、さらに850℃まで昇温したのち、850℃に1時間保持すると同時に前記水素雰囲気中の水素圧力を表5～表6に示される条件で水素吸蔵処理を行い、引き続いて温度を850℃に保持しな

から $1 \times 10^{-1}$  Torr 以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Ar ガス中で冷却し、 $400 \mu\text{m}$  以下に粉碎することにより本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0036】従来例4~12

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr の一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例10~18と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

\*

\*【0037】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量%のエポキシ樹脂を加えて混練し、20 KOe の磁場で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオープンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製した。得られたボンド磁石の磁気特性を表5~表6に示した。

【0038】

【表5】

種 別	使 用 範 疇	水 素 圧 力 変 動 条 件			合金の発熱による最高温度 (℃)	ボ ン ド 磁 石 の 磁 気 特 性		
		水素圧力変動幅 (Torr)		変 動 回 数		B r (kG)	I H c (kOe)	B H m a x (MGOe)
		上 限	下 限					
				(回)				
実施例10	D	760	300	6	782	8.3	11.2	13.2
従来例4		760 Torr一定に保持		-	1103	8.0	10.5	11.7
実施例11	E	760	300	6	804	9.2	10.0	19.2
従来例5		760 Torr一定に保持		-	1129	8.8	8.3	15.8
実施例12	F	760	300	6	811	6.0	7.0	7.5
従来例6		760 Torr一定に保持		-	1135	5.8	7.0	7.0
実施例13	G	760	300	6	789	8.5	9.5	12.0
従来例7		760 Torr一定に保持		-	1121	8.2	9.3	10.1
実施例14	H	760	300	6	794	9.4	13.2	20.3
従来例8		760 Torrに保持		-	1127	8.9	10.8	16.0

【0039】

【表6】

種 別	使 用 鑄 塊	水 素 圧 力 変 動 条 件			合金の発熱による最高温度 (℃)	ボ ン ド 磁 石 の 磁 気 特 性		
		水素圧力変動幅 (torr)		変 動 回 数 (回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGOe)
		上 限	下 限					
実施例15	I	760	300	6	815	8.0	9.8	13.2
従来例9		760torr一定に保持		-	1138	7.7	7.5	10.3
実施例16	J	760	300	6	819	7.9	9.7	12.6
従来例10		760torr一定に保持		-	1135	7.5	8.1	9.8
実施例17	K	760	300	6	810	5.6	11.0	6.9
従来例11		760torr一定に保持		-	1162	5.5	2.0	2.9
実施例18	L	760	300	6	808	9.0	13.3	18.3
従来例12		760torr一定に保持		-	1132	8.7	12.7	16.8

【0040】表5～表6に示される結果から、鑄塊D～Lについて、水素圧力が変動する水素吸蔵処理を施した実施例10～18の本発明法で得られた希土類磁石材料粉末の磁気特性は、水素圧力を一定に保持する水素吸蔵処理を施した従来例4～12の従来法で得られた希土類磁石材料粉末に比べて優れていることが分かる。

【0041】

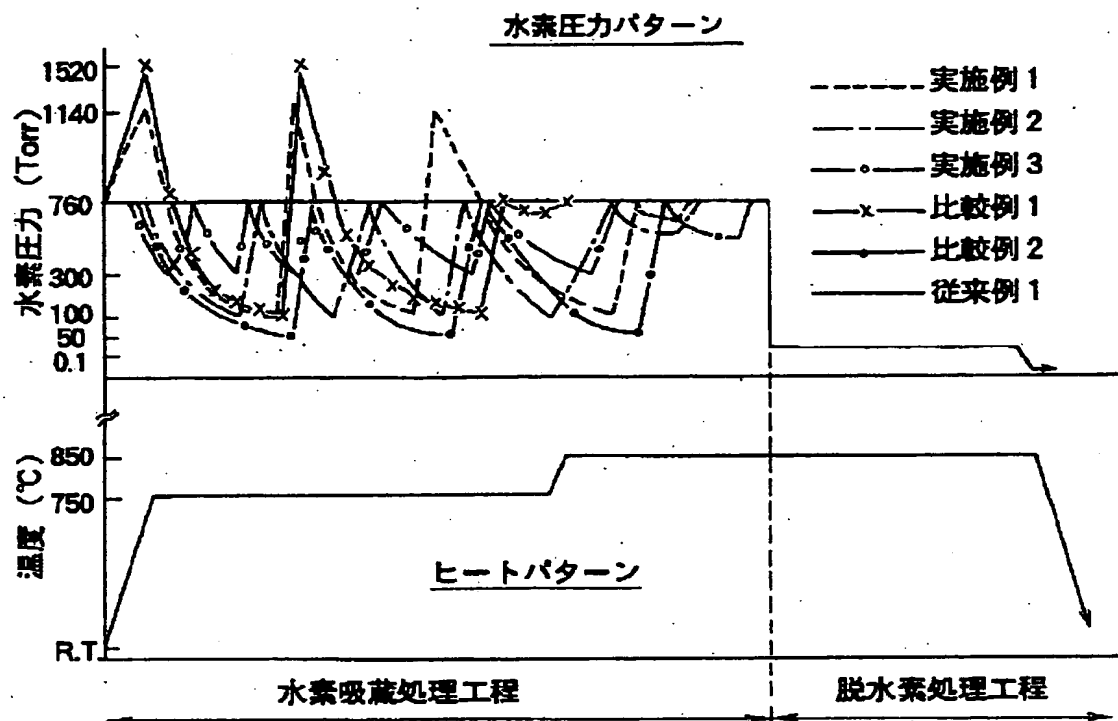
【発明の効果】上述のように、この発明の方法による

と、従来よりも優れた磁気特性を有する希土類磁石材料粉末を製造することができ、産業上優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～3、比較例1～2および従来例1の水素圧力パターンおよびヒートパターンを示すグラフである。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年6月15日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】希土類磁石材料粉末の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Yを含む希土類元素（以下、Rで示す）とFeあるいはFeの一部をCoで置換した成分（以下、Tで示す）とBを主成分とし、さらに、必要に応じてSi、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Al、Ti、Vのうち1種または2種以上（以下、Mで示す）：0.001～5.0原子%を含有する合金原料（以下、この合金原料をR-T-B系合金原料という）に、

水素雰囲気中または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で室温から500～1000℃の範囲内の所定の温度に昇温後保持することにより前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、

引き続いて、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することによりR-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、ついで粉砕する、微細なR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、

前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させることを特徴とする希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項2】 R-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度：600～1200℃に保持して均質化処理し、この均質化処理したR-T-B系合金原料に、水素雰囲気中または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で室温から500～1000℃の範囲内の所定の温度に昇温後保持することにより前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、引き続いて、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することによりR-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相

変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、ついで粉碎する、微細なR、T、B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、

前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させることを特徴とする希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項3】 前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を1140 Torr～100 Torrの間で上下に変動させることを特徴とする請求項1または2記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項4】 前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760 Torr～300 Torrの間で上下に変動させることを特徴とする請求項1または2記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項5】 前記水素吸蔵処理中の合金の温度を1150℃以下、好ましくは950℃以下に抑えることを特徴とする請求項1または2記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項6】 R-T-B系合金原料に、水素雰囲気中または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で室温から500℃までの間の所定の温度に昇温後保持し、さらに水素雰囲気中または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で500～1000℃の範囲内の所定の温度に昇温後保持することにより前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、引き続き、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することによりR-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、ついで粉碎する、微細なR、T、B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、

前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させることを特徴とする希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項7】 R-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度：600～1200℃に保持して均質化処理し、この均質化処理したR-T-B系合金原料に、水素雰囲気中または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で室温から500℃までの間の所定の温度に昇温後保持し、さらに水素雰囲気中または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で500～1000℃の範囲内の所定の温度に昇温後保持することにより前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、

引き続き、500～1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することによりR-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、ついで粉碎する、微細なR、T、B型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、

前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させることを特徴とする希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項8】 前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を1140 Torr～100 Torrの間で上下に変動させることを特徴とする請求項6または7記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項9】 前記水素吸蔵処理における水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760 Torr～300 Torrの間で上下に変動させることを特徴とする請求項6または7記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【請求項10】 前記水素吸蔵処理中の合金の温度を1150℃以下、好ましくは950℃以下に抑えることを特徴とする請求項6または7記載の希土類磁石材料粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、Yを含む希土類元素（以下、Rで示す）とFeあるいはFeの一部をCoで置換した成分（以下、Tで示す）とBを主成分とし、さらに、必要に応じてSi、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Al、Ti、Vのうち1種または2種以上（以下、Mで示す）：0.001～5.0原子%を含有するR、T、B型金属間化合物相を主相とする磁気特性に優れた希土類磁石材料粉末を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】RとTとBを主成分とし、さらに、必要に応じてM：0.001～5.0原子%を含有するR-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度：600～1200℃に保持して均質化処理し、または均質化処理せずに、R-T-B系合金原料をH<sub>2</sub>ガスまたはH<sub>2</sub>ガスと不活性ガスの混合ガス雰囲気中で、室温から温度：500～1000℃に昇温保持して水素吸蔵処理し、引き続き、真空雰囲気中、温度：500～1000℃に保持して脱水素処理し、ついで冷却し、粉碎して希土類磁石粉末を製造する方法は、特開平2-4901号公報などに記載されており知られている。この場合、R-T-B系合金原料をH<sub>2</sub>ガスまたはH<sub>2</sub>ガスと不活性ガスの混合ガス雰囲気中で温度：500～1000℃に昇温保持す

る前に、必要に応じて $H_2$ ガスまたは $H_2$ ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で室温から500℃までの間の所定の温度に昇温保持しても良いこと、および合金成分として上記Mを含有することにより優れた磁気異方性磁石粉末が得られることも知られている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一般に、R-T-B系合金原料に $H_2$ ガスを吸蔵させると、反応熱によりR-T-B系合金原料の温度が急激に上昇し、水素吸蔵処理時の温度の急激な上昇は希土類磁石粉末の磁気特性に悪影響を与え、そのために、得られた希土類磁石粉末の磁気特性は満足できるものではなかった。そこで、従来の水素吸蔵処理はR-T-B系合金原料の温度の急激な上昇を防止するために長時間かけて行っていたが、長時間かけて水素吸蔵処理を行ってもなおR-T-B系合金原料の温度の上昇は避けられず、十分に満足できる磁気特性は得られなかった。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、従来よりも磁気特性に優れた希土類磁石粉末を効率よく製造すべく研究を行った結果、前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させる変態を促す水素吸蔵処理において、水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させると、磁気特性に優れた希土類磁石材料粉末を効率よく製造することができるという知見を得たのである。

【0005】この発明は、かかる知見に基づいて成されたものであって、(1) RとTとBを主成分とし、さらに、M:0.001~5.0原子%を含有するR-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度:600~1200℃に保持して均質化処理した後または均質化処理せずに、R-T-B系合金原料を室温から500~1000℃の範囲内の所定の温度までを水素雰囲気中あるいは水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中に昇温後保持して前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、引き続いて、500~1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することにより、R-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、粉碎する、微細な $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、前記水素吸蔵処理において、水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させる希土類磁石材料粉末の製造方法、(2) RとTとBを主成分とし、さらに、M:0.001~5.0原子%を含有するR-T-B系合金原料を、Arガス雰囲気中、温度:600~1200℃に保持して均質化処理した後または均質化処理せずにR-T-B系合金原料を室温から500℃までを水素雰囲気中、水素と不活性ガスの混合

ガス雰囲気中の内のいずれかの雰囲気中に保持し、さらに500~1000℃の範囲内の所定の温度までを水素雰囲気中あるいは水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中に昇温後保持して前記R-T-B系合金原料に水素を吸蔵させて相変態を促す水素吸蔵処理を施し、引き続いて、500~1000℃の範囲内の所定の温度で1 Torr以下の真空雰囲気中に保持することにより、R-T-B系合金原料から強制的に水素を放出させて相変態を促す脱水素処理を施したのち、冷却し、粉碎する、微細な $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物相の再結晶集合組織を有する希土類磁石材料粉末の製造方法において、前記水素吸蔵処理において、水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させる希土類磁石材料粉末の製造方法、に特徴を有するものである。

【0006】前記水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を上下に変動させるには、通常は周期的に上下に変動させるが、変動の形態はとくに限定されるものではなく、例えば、最終的に一定の水素圧力または水素分圧に収束するように非周期的に上下に変動させてもよく、また周期的変動と非周期的変動を混合して上下に変動させてもよい。合金に水素を吸蔵させる際、水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を適当な圧力で封入する。合金に水素を吸蔵させ、ある圧力まで低下したところで水素を供給し、適当な圧力で再度封入する。この操作を繰り返し行うことで合金は水素吸蔵により発熱はするが、次第に水素雰囲気中の水素の圧力が低くなるとともに水素吸蔵速度が遅くなり合金の発熱量が抑えられ、結果として合金の発熱量が周期的に変化することにより合金の温度上昇が抑えられるものと考えられる。合金に水素を吸蔵させる際の水素雰囲気中の水素の圧力または水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧は、水素圧力:1140 Torrを越えると合金の発熱による温度上昇が1150℃より高くなることがあり、合金の一部が溶けることや磁気特性も低下することから上限としては1140 Torr以下、好ましくは760 Torr以下とするのが良い。また、水素圧力が100 Torr未満になると、合金の水素吸蔵速度が遅くなりかつ十分水素を吸蔵しなくなるので下限としては100 Torr以上、好ましくは300 Torr以上とするのが良い。また、水素吸蔵時の合金の上昇温度の面から考えると、安定して高磁気特性を得るためには合金の水素吸蔵時の温度を1150℃以下、好ましくは950℃以下に抑えることが良い。さらに、合金中のRの量により水素吸蔵量や発熱量が変わるので、合金の組成によっても水素吸蔵条件は異なる。

#### 【0007】

【実施例】Arガス雰囲気中、高周波溶解炉を用いて、表1に示される成分組成の合金を溶解し、鑄造して鑄塊

A～Lを製造した。合金中に熱電対をセットし、合金が \*【0008】  
水素吸蔵する際の発熱による温度を測定した。 \*【表1】

種 別	成分組成 (原子%)
鑄塊	A Nd:12.6%, Co:17.4%, B:6.5%, Ga:0.3%, Zr:0.1%, Fe:bal
	B Nd:12.6%, Co:11.5%, B:6.0%, Si:0.5%, Fe:bal
	C Nd:11.9%, Co:11.8%, B:5.9%, Nb:0.1%, Fe:bal
	D Nd:11.9%, Co:11.8%, B:5.9%, Ga:0.1%, Fe:bal
	E Nd:12.5%, Pr:0.5%, Co:17.4%, B:6.5%, Zr:0.1%, Fe:bal
	F Nd:12.5%, Pr:0.5%, Co:11.8%, B:6.0%, Ti:1.0%, Fe:bal
	G Nd:12.5%, Pr:0.5%, Co:11.8%, B:7.0%, Al:0.5%, Fe:bal
	H Nd:12.5%, Pr:0.5%, Co:17.4%, B:7.0%, Hf:0.1%, Ga:0.3%, Fe:bal
	I Nd:14.0%, Pr:0.3%, Co:11.8%, B:6.0%, Mo:0.1%, Fe:bal
	J Nd:14.0%, Pr:0.3%, Co:11.8%, B:6.0%, V:0.1%, Fe:bal
	K Nd:14.0%, Pr:0.3%, Co:11.8%, B:7.0%, W:0.5%, Fe:bal
	L Nd:14.0%, Pr:0.3%, Co:11.8%, B:7.0%, Zr:0.1%, Ga:0.3%, Fe:bal

#### 【0009】実施例1

表1の鑄塊AをAr雰囲気中、温度：1150℃に20時間保持の条件で均質化処理し、均質化処理した鑄塊Aを水素雰囲気中で室温から750℃まで昇温して750℃に1時間保持すると同時に前記水素雰囲気中の水素圧力を1140Torr～100Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行い、さらに850℃まで昇温した後、850℃に1時間保持し、引き続いて温度を850℃に保持しながら $1 \times 10^{-1}$ Torr以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Arガス中で冷却し、400μm以下に粉砕することにより本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0010】実施例2

水素雰囲気中の水素圧力を760Torr～100Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例1と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0011】実施例3

水素雰囲気中の水素圧力を760Torr～300Torrの範囲内で6回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例1と全く同じ条件で本発明法を実施し、

希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0012】比較例1

水素雰囲気中の水素圧力を1520Torr～100Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例1と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0013】比較例2

水素雰囲気中の水素圧力を760Torr～50Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例1と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0014】従来例1

水素雰囲気中の水素圧力を760Torrの一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例1と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0015】前記実施例1～3、比較例1～2および従来例1を一層理解しやすくするために水素圧力パターンおよびヒートパターンのグラフを図1に示した。ヒートパターンは、実施例1～3、比較例1～2および従来例1で同じであるが、水素圧力パターンが相違していること

が分かる。

【0016】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量%のエポキシ樹脂を加えて混練し、20kOeの磁場中で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオープンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製し \*

\*た。希土類磁石材料粉末の製造条件と得られたボンド磁石の磁気特性を表2に示した。

【0017】

【表2】

種 別	750℃, 1時間保持の 水素圧力変動条件			750℃, 1時 間保持の合金 の発熱による 最高温度 (℃)	ボンド磁石の磁気特性		
	水素圧力変動幅 (Torr)		変 動 回 数 (回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGoe)
	上 限	下 限					
実施例1	1140	100	3	845	9.2	14.0	19.8
実施例2	760	100	4	793	9.1	14.0	19.5
実施例3	760	300	6	795	9.5	13.8	21.4
比較例1	* 1520	100	2	1137	7.3	10.8	10.2
比較例2	760	* 50	3	791	8.1	12.0	13.7
従来例1	760Torr一定に保持		-	1125	8.3	11.7	14.0

(\*印は、この発明の条件から外れていることを示す。)

#### 【0018】実施例4

表1の铸塊BをAr雰囲気中、温度：1150℃に20時間保持の条件で均質化处理し、均質化处理した铸塊Bを水素とArガスの混合ガス雰囲気中で室温から770℃まで昇温して770℃に1時間保持すると同時に前記水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を1140Torr～100Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行い、さらに850℃まで昇温したのち850℃に1時間保持したのち、引き続き温度を850℃に保持しながら $1 \times 10^{-1}$ Torr以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Arガス中で冷却

し、400μm以下に粉碎することにより本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0019】実施例5

水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760Torr～100Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0020】実施例6

水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760Torr～300Torrの範囲内で6回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件



で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0021】比較例3

水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を1520 Torr～100 Torrの範囲内で2回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0022】比較例4

水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760 Torr～50 Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0023】従来例2

水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760\*

\* Torrの一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例4と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0024】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量%のエポキシ樹脂を加えて混練し、無磁場中で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオープンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製した。希土類磁石材料粉末の製造条件と得られた等方性ボンド磁石の磁気特性を表3に示した。

【0025】

〔表3〕

種 別	770℃, 1時間保持の 水素分圧変動条件			770℃, 1時間保持の合金 の発熱による 最高温度 (℃)	ボンド磁石の磁気特性		
	水素分圧変動幅 (Torr)		変動回数 (回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGOe)
	上 限	下 限					
実施例4	1140	100	3	800	6.1	13.5	8.7
実施例5	760	100	4	801	6.1	13.3	8.5
実施例6	760	300	6	796	6.3	13.3	9.0
比較例3	*1520	100	2	1155	5.3	4.0	3.5
比較例4	760	*50	4	793	5.6	11.3	4.7
従来例2	760Torr一定に保持			1088	5.5	10.8	4.0

(\*印は、この発明の条件から外れていることを示す。)

【0026】実施例7

表1の铸塊Cを均質化処理せず水素雰囲気中で室温から450℃まで昇温して750℃に1時間保持し、さら

に730℃まで昇温したのち、730℃に1時間保持すると同時に前記水素雰囲気中の水素圧力を1140 Torr～100 Torrの範囲内で3回変動させながら水

素吸蔵処理を行い、さらに85.0℃まで昇温したのち、85.0℃に1時間保持し、引き続いて温度を85.0℃に保持しながら $1 \times 10^{-1}$  Torr以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Arガス中で冷却し、400  $\mu$ m以下に粉碎することにより本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0027】実施例8

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr $\sim$ 100 Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0029】実施例9

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr $\sim$ 300 Torrの範囲内で6回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0030】比較例5

水素雰囲気中の水素圧力を1520 Torr $\sim$ 100 Torrの範囲内で2回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で比較法を実施し、

希土類磁石材料粉末を製造した。

【0031】比較例6

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr $\sim$ 50 Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0032】従来例3

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torrの一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例7と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0033】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量%のエポキシ樹脂を加えて混練し、20 KOeの磁場中で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオーブンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製した。希土類磁石材料粉末の製造条件と得られたボンド磁石の磁気特性を表4に示した。

【0034】

【表4】

種 別	730℃, 1時間保持の 水素圧力変動条件			110℃, 1時 間保持の合金 の発熱による 最高温度 (℃)	ボンド磁石の磁気特性		
	水素圧力変動幅 (Torr)		変動回数 (回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGOe)
	上 限	下 限					
実施例7	1140	100	3	798	8.7	4.5	12.0
実施例8	760	100	4	790	8.8	5.0	12.6
実施例9	760	300	6	794	8.9	4.7	12.1
比較例5	*1520	100	2	1150	8.0	4.3	7.6
比較例6	760	*50	4	789	7.8	4.5	9.0
従来例3	760Torrに保持		-	1073	7.6	4.0	7.0

(\*印は、この発明の条件から外れていることを示す。)

#### 【0035】実施例10～18

表1の鋳塊D～LをAr雰囲気中、温度：1150℃に20時間保持の条件で均質化処理し、均質化処理した鋳塊D～Lを水素雰囲気中で室温から450℃まで昇温して450℃に1時間保持し、さらに750℃まで昇温したのち、750℃に1時間保持すると同時に前記水素雰囲気中の水素圧力を表5～表6に示される条件で水素吸蔵処理を行い、さらに850℃まで昇温したのち、850℃に1時間保持し、引き続き温度を850℃に保持しながら $1 \times 10^{-1}$  Torr以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Arガス中で冷却し、400μm以下に粉碎することにより本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0036】従来例4～12

水素雰囲気中の水素圧力を760Torrの一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例10～18と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0037】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量%のエポキシ樹脂を加えて混練し、20Koeの磁場中で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオープンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製した。希土類磁石材料粉末の製造条件と得られたボンド磁石の磁気特性を表5～表6に示した。

#### 【0038】

【表5】

種 別	使 用 場 所	750℃, 1時間保持の 水素圧力変動条件			750℃, 1時 間保持の合金 の溶解による 最高温度 (℃)	ボンド磁石の磁気特性		
		水素圧力変動幅 (Torr)		変 動 回 数		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGOe)
		上 限	下 限					
実施例10	D	760	300	6	782	8.3	11.2	13.2
従来例4		760Torr一定に保持		-	1103	8.0	10.5	11.7
実施例11	E	760	300	6	804	9.2	10.0	19.2
従来例5		760Torr一定に保持		-	1129	8.8	8.3	15.6
実施例12	F	760	300	6	811	8.0	7.0	11.3
従来例6		760Torr一定に保持		-	1135	5.8	7.0	7.0
実施例13	G	760	300	6	789	8.5	9.5	12.0
従来例7		760Torr一定に保持		-	1121	8.2	9.3	10.1
実施例14	H	760	300	6	794	9.4	13.2	20.3
従来例8		760Torrに保持		-	1127	8.9	10.8	16.0

【0039】

【表6】

種 別	使用 鑄 塊	750℃, 1時間保持の 水素圧力変動条件			750℃, 1時 間保持の合金 の発熱による 最高温度 (℃)	ボンド磁石の磁気特性		
		水素圧力変動幅 (Torr)	変動回数	(回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGoe)
実施例15	I	上 限	300	6	815	8.0	9.8	13.2
従来例9		下 限						
実施例16	J	760Torr一定に保持	300	6	1138	7.7	7.5	10.3
従来例10		760Torr一定に保持						
実施例17	K	760Torr一定に保持	300	6	810	7.9	8.3	13.1
従来例11		760Torr一定に保持						
実施例18	L	760Torr一定に保持	300	6	808	9.0	13.3	18.3
従来例12		760Torr一定に保持						

【0040】表5～表6に示される結果から、鑄塊D～Lについて、水素圧力が変動する水素吸蔵処理を施した実施例10～18の本発明法で得られた希土類磁石材料粉末の磁気特性は、水素圧力を一定に保持する水素吸蔵処理を施した従来例4～12の従来法で得られた希土類磁石材料粉末に比べて優れていることが分かる。

#### 【0041】実施例19

表1の鑄塊AをAr雰囲気中、温度：1150℃に20時間保持の条件で均質化処理し、均質化処理した鑄塊Aを水素とArガスの混合ガス雰囲気中で室温から450℃まで昇温し、450℃に1時間保持し、さらに750℃まで昇温したのち、750℃に1時間保持すると同時に水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を1140Torr～100Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行い、さらに850℃まで昇温し

た後、850℃に1時間保持し、引き続いて温度を850℃に保持しながら $1 \times 10^{-1}$ Torr以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Arガス中で冷却し、400μm以下に粉碎することにより本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0042】実施例20

水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760Torr～100Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例19と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

#### 【0043】実施例21

水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760Torr～300Torrの範囲内で6回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例19と全く同じ条

件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0044】比較例7

水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を1520 Torr～100 Torrの範囲内で2回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例19と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0045】比較例8

水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760 Torr～50 Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例19と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0046】従来例13

\*

\* 水素とArガスの混合ガス雰囲気中の水素分圧を760 Torrの一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例19と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0047】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量%のエポキシ樹脂を加えて混練し、20 KOeの磁場で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオープンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製し、希土類磁石材料粉末の製造条件と得られたボンド磁石の磁気特性を表7に示した。

【0048】

【表7】

種 別	750℃, 1時間保持の 水素分圧変動条件			150℃, 1時 間保持の合金 の発熱による 最高温度 (℃)	ボンド磁石の磁気特性		
	水素分圧変動幅 (Torr)		変 動 回 数 (回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGOe)
	上 限	下 限					
実施例19	1140	100	3	832	9.4	13.8	20.3
実施例20	760	100	4	801	9.4	14.0	20.5
実施例21	760	300	6	793	9.6	13.8	21.7
比較例7	* 1520	100	2	1140	7.5	11.0	10.5
比較例8	760	* 50	3	788	8.3	12.0	14.2
従来例13	760 Torr一定に保持			1121	8.5	12.0	15.0

(\*印は、この発明の条件から外れていることを示す。)

【0049】実施例22

表1の鋳塊Cを均質化処理せずに水素雰囲気中で室温か

ら730℃まで昇温して730℃に1時間保持すると同時に前記水素雰囲気中の水素圧力を1140 Torr～

100 Torrの範囲内で3回変動させながら水素吸蔵処理を行い、さらに850℃まで昇温したのち、850℃に1時間保持し、引き続いて温度を850℃に保持しながら $1 \times 10^{-1}$  Torr以下の圧力になるまで脱水素処理し、ついで、Arガス中で冷却し、400  $\mu$ m以下に粉碎することにより本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0050】実施例23

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr～100 Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例22と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0051】実施例24

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr～300 Torrの範囲内で6回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例22と全く同じ条件で本発明法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0052】比較例9

水素雰囲気中の水素圧力を1520 Torr～100 Torrの範囲内で2回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例22と全く同じ条件で比較法を実施

し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0053】比較例10

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torr～50 Torrの範囲内で4回変動させながら水素吸蔵処理を行う以外は、実施例22と全く同じ条件で比較法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0054】従来例14

水素雰囲気中の水素圧力を760 Torrの一定値に保持して水素吸蔵処理を行う以外は、実施例22と全く同じ条件で従来法を実施し、希土類磁石材料粉末を製造した。

【0055】得られた希土類磁石材料粉末に2.5重量%のエポキシ樹脂を加えて混練し、20 KOeの磁場中で圧縮成形して圧粉体を作製し、この圧粉体をオープンで120℃、3時間熱硬化して、ボンド磁石を作製した。希土類磁石材料粉末の製造条件と得られたボンド磁石の磁気特性を表8に示した。

【0056】

【表8】

種 別	730℃, 1時間保持の 水素圧力変動条件			730℃, 1時 間保持の合金 の発熱による 最高温度 (℃)	ボンド磁石の磁気特性		
	水素圧力変動幅 (Torr)		変動回数 (回)		Br (kG)	iHc (kOe)	BHmax (MGOe)
	上 限	下 限					
実施例22	1140	100	3	788	8.4	5.3	10.8
実施例23	760	100	4	794	8.5	5.1	11.3
実施例24	760	300	6	790	8.5	4.8	11.0
比較例9	*1520	100	2	1093	7.7	4.4	8.3
比較例10	760	*50	3	801	7.6	4.5	8.0
従来例14	760Torr一定に保持		-	1080	7.8	4.0	8.5

(\*印は、この発明の条件から外れていることを示す。)

#### 【0057】

【発明の効果】上述のように、この発明の方法によると、従来よりも優れた磁気特性を有する希土類磁石材料粉末を製造することができ、産業上優れた効果を奏するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～3、比較例1～2および従来例1の水素圧力パターンおよびヒートパターンを示すグラフである。